

高 / 等 / 学 / 校 / 教 / 材

化工热力学

董新法 编

HUAGONG
RELIXUE



化学工业出版社

高等学校教材

化工热力学

董新法 编

化学工业出版社

北京

ISBN 7-122-01188-2

定价：20.00元

化学工业出版社

北京



化学工业出版社

北京

本书介绍了经典热力学原理、热力学计算方法及其在化工中的应用。全书共分6章：绪论；纯流体的热力学性质；混合物的热力学性质；相平衡和化学反应平衡；化工过程热力学分析；能量转换过程及其热力学计算。

本书可作为高等院校化工类各专业的教材，也可供从事化工、轻工、材料等专业的科技人员和工程技术人员参考使用。

化工热力学

董新法 主编

图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学/董新法编. —北京：化学工业出版社，
2009. 1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-04205-7

I. 化… II. 董… III. 化工热力学-高等学校-教材
IV. TQ013. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 184822 号

责任编辑：徐雅妮

文字编辑：陈 雨

责任校对：顾淑云

装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 装：三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 字数267千字 2009年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化工热力学是化学工程的重要分支和基础学科，是化学工程与工艺专业的必修课程。在多年的教学实践中，编者体会到在不失热力学课程体系严谨性和完整性的前提下，化工热力学教材不必追求过深和过于全面，而教学工作应力图使学生体会到热力学在解决化工过程分析、化工设计和研究等实际问题中的重要作用。

在编写过程中，编者参考了国内外近年来出版的有关教材和专著，内容上注意与物理学等先导课程的衔接，并避免与化学反应工程课程的重复。同时将以研究流体热力学性质为中心的内容、以研究相平衡和化学反应平衡为中心的内容和以研究能量转化、特别是热和功及其相互转换的内容相对集中，按照由简单到复杂、由一般到具体、由基础理论到实际应用的组织原则组织各章节的内容。另外，为了使本书成为一本更为实用和更易为学生所接受的教材，在各章和附录中列出了常用的物性数据和图表，并在每章安排了便于学生深入理解和掌握所学内容的例题和习题。

全书共分6章。第1章绪论讲述热力学的一些重要概念。第2章和第3章分别讲述纯流体及其混合物的 p - V - T 性质和热力学性质及其计算方法。第4章介绍运用热力学原理解决化工领域中的相平衡和化学反应平衡问题。第5章阐述化工过程热力学分析理论与方法，通过综合运用热力学的基本定律，对化工过程能量的有效利用进行分析和评价。第6章讨论能量转换过程，特别是一些热功转换过程，如蒸汽动力循环和制冷循环等。

本书主要作为化学工程与工艺专业本科生的教材，也可作为化学化工等专业教师、研究生以及从事相关工作的工程技术人员的参考资料。

本书在编写过程中参考了大量的文献资料。陈砺教授提出许多宝贵的意见，曹天军、刘文跃、高军、唐海玲等同学参与了本书部分文本输入工作，在此一并深表感谢。

由于编者水平所限，书中难免存在不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2008年10月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化工热力学的内容和任务	1
1.2 热力学的研究方法	1
1.3 热力学的基本概念和名词	2
1.3.1 体系与环境	2
1.3.2 状态和性质	2
1.3.3 过程与循环	3
1.3.4 热和功	3
第 2 章 纯流体的热力学性质	4
2.1 纯流体的 p - V - T 关系	4
2.1.1 纯物质的 p - V - T 行为	4
2.1.2 真实流体状态方程	5
2.1.3 对应态原理及其应用	12
2.1.4 液体的 p - V - T 性质	17
2.2 纯流体的热力学性质	20
2.2.1 热力学性质间的关系	20
2.2.2 热力学性质的计算	21
2.3 逸度及逸度系数	33
2.3.1 逸度及逸度系数的定义	33
2.3.2 纯物质逸度的求算	34
2.3.3 液相的逸度	37
2.4 纯物质两相体系热力学性质及热力学图表	38
2.4.1 两相体系的热力学性质	38
2.4.2 热力学性质图表	39
习题	40
第 3 章 混合物的热力学性质	42
3.1 真实气体混合物的 p - V - T 关系	42
3.1.1 混合规则	42
3.1.2 虚拟临界参数法	43
3.1.3 混合物状态方程式	44
3.2 均相混合物的热力学性质	47
3.2.1 变组成体系的基本热力学关系	47
3.2.2 偏摩尔性质	49

3.2.3	Gibbs-Duhem 方程	52
3.3	混合过程性质变化	53
3.3.1	混合过程性质的变化	53
3.3.2	混合过程的焓变化	54
3.4	混合物的逸度及其组分的逸度	56
3.4.1	混合物的逸度及其组分逸度的定义	56
3.4.2	混合物的逸度和它的组分逸度之间的关系	57
3.4.3	混合物中组分逸度的计算	58
3.5	理想混合物	63
3.5.1	理想混合物的概念	63
3.5.2	理想混合物的热力学性质	64
3.6	活度和活度系数	64
3.6.1	活度和活度系数	64
3.6.2	标准态	65
3.6.3	超额性质	66
3.6.4	活度系数模型	69
	习题	73
第 4 章 相平衡和化学反应平衡		76
4.1	汽液平衡	76
4.1.1	汽液平衡相图	76
4.1.2	汽液平衡关系式	79
4.1.3	中低压下汽液平衡的计算	80
4.1.4	高压下汽液平衡的计算	86
4.1.5	汽液平衡数据的热力学校验	86
4.2	气液平衡	89
4.2.1	气体在液体中的溶解度	89
4.2.2	气体溶解度与压力的关系	90
4.2.3	气体溶解度与温度的关系	91
4.2.4	状态方程法计算气液平衡	92
4.3	液液平衡	93
4.3.1	液液平衡相图	93
4.3.2	液液平衡关系及其计算	93
4.4	化学反应平衡	95
4.4.1	化学反应平衡判据和化学反应平衡常数	95
4.4.2	气相反应平衡	96
4.4.3	液相反应平衡	97
	习题	98
第 5 章 化工过程热力学分析		101
5.1	热力学第一定律	101

5.1.1	热力学第一定律	101
5.1.2	封闭体系热力学第一定律	101
5.1.3	稳流体系热力学第一定律	102
5.2	热力学第二定律	104
5.2.1	热力学第二定律	104
5.2.2	熵和熵增原理	105
5.2.3	熵平衡	107
5.3	理想功、损失功及热力学效率	109
5.3.1	理想功	109
5.3.2	损失功	110
5.3.3	热力学效率	111
5.4	有效能	112
5.4.1	有效能的概念	112
5.4.2	有效能的计算	113
5.4.3	有效能衡算及有效能效率	116
5.5	化工过程热力学分析	119
5.5.1	典型化工单元过程热力学分析	119
5.5.2	化工过程热力学分析	121
	习题	125
第 6 章 能量转换过程及其热力学计算		128
6.1	气体的压缩	128
6.1.1	等温压缩	128
6.1.2	绝热压缩	128
6.1.3	多变压缩	129
6.1.4	多级多变压缩	130
6.2	膨胀过程	132
6.2.1	节流膨胀	132
6.2.2	做外功的绝热膨胀	133
6.3	蒸汽动力循环	134
6.3.1	Rankine 循环	134
6.3.2	Rankine 循环的改进	137
6.4	制冷循环	138
6.4.1	蒸汽压缩制冷循环	138
6.4.2	吸收式制冷循环	141
6.4.3	热泵	142
	习题	143
附录		145
	附录一 单位换算表	145
	附录二 一些物质的基本物性数据	145

附录三	一些物质的理想气体热容温度关联式系数	150
附录四	一些物质的液体热容温度关联式系数	154
附录五	水蒸气表	157
附录六	硫酸的积分溶解热和稀释热表	163
附录七	氨的 $T-S$ 图	164
附录八	氨的 $\ln p-H$ 图	164
附录九	空气的 $T-S$ 图	165

主要符号说明	166
--------	-----

参考文献	168
------	-----

171	171
172	172
173	173
174	174
175	175
176	176
177	177
178	178
179	179
180	180
181	181
182	182
183	183
184	184
185	185
186	186
187	187
188	188
189	189
190	190
191	191
192	192
193	193
194	194
195	195
196	196
197	197
198	198
199	199
200	200
201	201
202	202
203	203
204	204
205	205
206	206
207	207
208	208
209	209
210	210
211	211
212	212
213	213
214	214
215	215
216	216
217	217
218	218
219	219
220	220
221	221
222	222
223	223
224	224
225	225
226	226
227	227
228	228
229	229
230	230
231	231
232	232
233	233
234	234
235	235
236	236
237	237
238	238
239	239
240	240
241	241
242	242
243	243
244	244
245	245
246	246
247	247
248	248
249	249
250	250
251	251
252	252
253	253
254	254
255	255
256	256
257	257
258	258
259	259
260	260
261	261
262	262
263	263
264	264
265	265
266	266
267	267
268	268
269	269
270	270
271	271
272	272
273	273
274	274
275	275
276	276
277	277
278	278
279	279
280	280
281	281
282	282
283	283
284	284
285	285
286	286
287	287
288	288
289	289
290	290
291	291
292	292
293	293
294	294
295	295
296	296
297	297
298	298
299	299
300	300

第1章 绪论

1.1 化工热力学的内容和任务

热力学是在研究热现象的应用中产生的。热力学是一门研究能量、能量转换以及与能量转换有关的物性关系的科学。热力学以热力学第一、第二定律为基础,经过严密的逻辑推导出热力学结论,具有高度的普遍性、可靠性和实用性。从历史上看,热力学这门学科是在研究如何提高热机的效率、制造性能更好的热机而发展起来的。因此,早期的热力学更为着重于热和功之间的相互转换和相互关系的研究。随着科学技术的发展,热力学的应用已经具有极大的普遍性,除了在研究热力工程的基础上发展起来的工程热力学外,用热力学原理处理化学现象和物理化学现象便产生了化学热力学。在化学工业的生产和研究中,既有工程问题,又有化学问题,研究如何运用热力学原理解决化学工程领域中出现的问题便成了化学工程中的一个重要研究课题,因而产生了它的一个分支学科——化工热力学。化工热力学实际上是化学热力学和工程热力学组合而成的一门学科。它的主要任务是以热力学第一、第二定律为基础,研究化工过程各种能量及其相互转化规律,研究物质状态变化与物性之间的关系以及物理化学变化达到平衡的条件、限度和状态。

化工热力学在化工过程的研发、设计和生产中有重要的意义,它不但是化工过程各环节进行理论分析的依据,而且提供了有效的计算方法,这使得化工热力学成为化学工程学的重要基础部分,是化工过程研究、开发和设计的理论基础。在化学工程的科学研究与生产实践中,诸如指导与解决能量的合理利用、物质的有效分离与提纯、制备具有一定性能的材料、控制物质变化的方向性和限度以及如何提高产率等问题,热力学是必不可少的有力工具。具体表现在:①化工热力学中流体状态方程的研究、物质热力学性质的计算提供不同条件下纯物质及混合物的平衡性质的计算方法;对于实际研究的体系,根据热力学中平衡性质的理论,利用有限的实验数据可预测整个体系;②建立于热力学第一、第二定律基础上的热力学分析为化工过程中能量的有效利用、减少损耗、达到节能的目的提供理论依据;③化工热力学不但可以描述和计算相平衡关系,而且可以利用相平衡理论检验文献数据或实测结果的可靠性;④热力学在新兴动力装置、制冷循环、热泵等工艺的开发利用上发挥重要的作用;⑤物性及热力学性质是化工工艺设计中不可缺少的基础数据。

1.2 热力学的研究方法

热力学的研究方法,分为经典热力学方法(宏观研究方法)与分子热力学方法(微观研究方法)两类。

经典热力学方法不涉及物质的微观结构,不考虑过程机理,只从宏观角度研究大量分子组成的体系达到平衡时所表现出来的宏观性质,总结出具有普遍性的规律。它以实验数据为

基础,进行宏观的关联,进而从某些宏观性质推算另一些宏观性质,如从 p - V - T 的实验数据或关联式计算内能、焓、熵的变化等。但经典热力学不能解决与推动力、阻力等有关的速度问题。此外,经典热力学基于可逆过程、平衡态两个重要概念所得的结果是实际过程所能达到的最大极限,而实际过程往往是不可逆的。

分子热力学方法是从微观角度,运用统计力学的方法,研究大量粒子群的特性,用微观观点与统计力学方法研究热力学的规律。它通过对物质微观结构的观察与分析,预测和解释平衡状态下物质的宏观性质。其优点是对热力学原理可获得较深入的理解。分子热力学方法在化工热力学学科的发展中得到重视,也已取得显著的效果。但由于分子结构、分子间和分子内的作用力非常复杂,目前统计力学只能处理比较简单的情况,所得结果基本上是近似的。

经典热力学与分子热力学是关系密切又各自独立的两门学科。对热力学现象的研究中,它们能起到相辅相成、殊途同归的作用。实际上,大量粒子组成系统的宏观状态就是体系内部粒子微观运动状态的统计平均值,即宏观性质是相应微观量的统计平均值。这两种不同的研究方法,应用于同一体系,应得出相同的结论。经典热力学得出的是可靠的结果,可以检验微观理论的正确性,统计热力学的分析可深入现象的本质,使宏观的理论获得更为深刻的物理意义。本书内容仅限于经典热力学范围,但其为进一步研究分子热力学打下良好基础。

1.3 热力学的概念和名词

1.3.1 体系与环境

热力学研究中,首先要明确研究对象。所谓体系(或热力学体系),就是要对其研究的一部分物质或空间,它可以是实际的,也可以是想象的。而环境是体系以外其余部分的物质(或空间)。体系与环境之间由界面分开,这个界面可以是实际存在的,也可以是假想的、实际不存在界面。

如果体系与环境无能量和物质交换,这种体系称为孤立体系(或称隔离体系)。若体系与环境间有能量交换而无物质交换,称为封闭体系。与环境既有能量也有物质交换的体系称为敞开体系。

应当指出的是,热力学体系的划分是人为的,其目的只是为了方便处理,而不是体系本身有什么本质的不同。

1.3.2 状态和性质

状态是指体系的某一确定存在的物理状况。经典热力学所讨论的是一种特殊的状态——平衡状态或平衡态,是指在没有外界影响的条件下,体系的各部分在长时间内不发生任何宏观变化的状态。需要指出的是,热力学的平衡状态是一种动态平衡,当体系达到平衡状态时,宏观上是静止的,但在微观上每个分子都在不停地运动着,只是运动的统计平均量不随时间而变。

体系的状态由温度、压力、体积、焓、熵以及组成等热力学量来描述,这些热力学量称为体系的性质。一定状态下体系的各种性质均有确定的数值,即体系的性质是状态的单值函数,因此体系的性质又称状态函数。如果体系中有一个性质发生变化,则体系的状态也就发

生变化。

体系的性质分为广度性质和强度性质。

广度性质：也称容量性质，如体积、质量、熵、内能、焓和自由焓等，这种性质在一定条件下具有加和性。即体系整体性质，为组成体系的各部分的性质之和。

强度性质：如温度、压力、密度等，此种性质无加和性，其值与物质的数量无关。

任何两个广度性质的商是一强度性质，例如比容、摩尔分数、摩尔体积、摩尔焓、摩尔熵等。

1.3.3 过程与循环

体系由一个平衡状态开始，经历了一系列的中间状态到达另一个平衡状态，这种变化称为过程。对一个过程的描述不仅要指明过程的初态和终态，而且要说明过程中间状态变化所遵循的条件。如果中间状态变化是在等温、等压、等焓或体系与环境无热量传递等条件下进行时，则相应的过程分别称为等温过程、等压过程、等焓过程和绝热过程等。

可逆过程是热力学中极为重要的概念。可逆过程是这样的过程：当过程完毕以后，不论用什么方法使体系恢复到原来的状态都不在环境中留下任何变化。可逆过程是一种实际上并不存在的理想过程。可逆过程的特点是，过程进行的推动力无限小、速度无限慢，体系始终无限接近平衡态。

如果状态发生变化后，体系在不引起环境变化的条件下不能返回它的初态，这样的状态变化称为不可逆过程。一切实际存在的过程都是不可逆过程。

体系经过一系列变化以后，又回到原来的状态，则整个变化过程称为循环或循环过程。除功和热外，体系的所有热力学性质经循环过程之后其值都保持不变。

1.3.4 热和功

能量可视为体系做功的能力。一切物质都有能量，能量是物质固有的属性。能量既不能创造，也不会消失。

在各种热力学过程中，体系和环境往往发生能量的交换，能量交换的形式有两种，即热和功。对于热量，它常常自发地从较高的温度流向较低的温度，而温度差正是热量传递的动力。更确切地说，热量从一个物体到另一个物体的传递速率与这两个物体之间的温度差成正比。从热力学意义上说，热量不会储存在物体内部，而只能是一种物体间或体系与环境间传递的能量形式。热不是状态函数，而是过程函数，它与过程变化的途径有关。

功是由除温度差外其他位差而引起的体系和环境之间传递的能量。当环境对体系做功时，能量从环境传递到体系，反之，当体系对环境做功时，能量从体系传递到环境。与热量相同，功也不会储存在物体内部，也是物体之间或体系与环境间传递的一种能量形式；功也不是状态函数，其大小与过程变化的途径有关。

第 2 章 纯流体的热力学性质

流体的热力学性质是指流体的压力 p 、体积 V 、温度 T 、焓 H 、熵 S 、内能 U 、自由能 F 、Gibbs 自由焓 G 、逸度 f 等，其中 p 、 V 、 T 是流体的基本热力学性质，可以直接测量，而流体的许多其他热力学性质，如内能 U 、熵 S 、自由能 F 、自由焓 G 等不便于直接测量，它们需要利用流体的 p - V - T 数据为基础，并运用热力学的基本关系式进行推算。因此，流体的 p - V - T 关系是化工热力学的基础工作，只有不断地测得日益增多的新型物质的 p - V - T 数据，提出日益精确、日趋完善的计算方法，才能扩大化工热力学的应用范围，不断深化热力学的基础理论，并为化工过程开发提供必要的基础数据和关联方法。

2.1 纯流体的 p - V - T 关系

2.1.1 纯物质的 p - V - T 行为

单相纯物质在平衡条件下的 p - V - T 关系可表示成三维的 p - V - T 曲面，如图 2-1 所示。将 p - V - T 曲面投影到平面上，即可得到直观的二维图形，图 2-2 和图 2-3 分别是图 2-1 投影出的 p - T 图和 p - V 图。

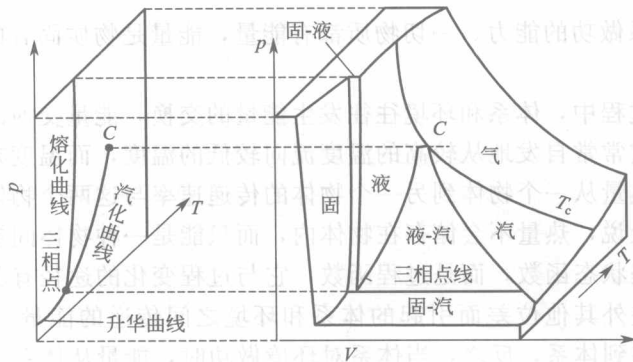


图 2-1 纯物质的 p - V - T 图

图 2-2 中，线 12 表示固体蒸汽压曲线，称为升华曲线；线 2C 表示液体蒸汽压曲线，称为汽化曲线；线 23 给出了液相和固相之间的平衡关系，称为熔化曲线。这三条曲线表示出了两相共存以及每一相单独存在的温度、压力条件，分别划分了固相、气相、液相的范围。三条线的交点是三相共存的所谓“三相点”。点 C 是纯物质汽液平衡的最高温度和最高压力，称为临界点，它所对应的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。在临界点，两相难于分辨，气相和液相间没有非常清晰的界限。高于临界温度和临界压力的流体称为超临界流体，简称流体。超临界流体不会发生液化、气化等现

象，无论是从液体到流体，还是从气体到流体，都是一个渐变的过程，不与相界线相交，不存在相变化的突变点。如图 2-2 中，由液相点 A 经过流体区到气相点 B，没有相变发生。因此，处于超临界的流体既不同于液体，也不同于气体，而是气体和液体之间进行无相变转换的、高于临界温度和临界压力条件下存在的物质。超临界流体的密度可以接近液体，但具有类似气体的体积可变性和传递性质，可以作为特殊的萃取溶剂和反应介质。因此，开发超临界流体的分离技术和反应技术，已成为引人注目的热点。

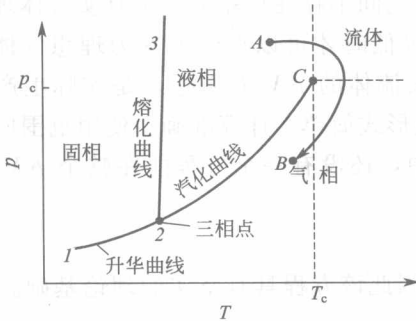


图 2-2 纯物质的 p - T 图

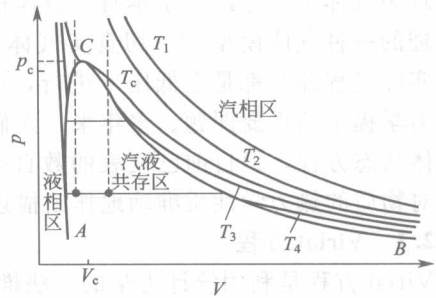


图 2-3 纯物质的 p - V 图

图 2-3 为以温度 T 为参变量的 p - V 图。 p - V 图中会出现等温线，高于临界温度 T_c 的等温线（如 T_1 和 T_2 线）不与相界线相交，曲线十分平滑。小于 T_c 的等温线（如 T_3 、 T_4 线）由三部分组成，中间的水平线段表示汽液间互相平衡，在给定的温度下对应一个确定不变的压力，即该物质的饱和蒸汽压。水平线上各点表示不同含量的汽液平衡混合物，混合物组成从右端 100% 的饱和蒸汽到左端 100% 的饱和液体。曲线 AC 为饱和液相线，曲线 BC 为饱和汽相线，曲线 ACB 下为汽液两相共存区，而 ACB 线的左、右面分别为液相区和汽相区。

温度愈高，汽液两相区内水平线愈短，表示汽液相间差别愈来愈小，到达临界点 C ，汽液相无差别，水平线段消失。 C 成为临界等温线的拐点，数学上可以表达为：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-2)$$

上述两式对不同的物质均成立，它们对状态方程等研究具有重要的意义。

2.1.2 真实流体状态方程

由相律可知，对单相纯流体，任意确定 p 、 V 、 T 三者中的两个，则流体的状态完全确定，描述流体 p - V - T 关系的方程为：

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2-3)$$

式(2-3)称为状态方程 (equation of state, EOS)。在化工热力学中，状态方程具有非常重要的价值，它不仅表示相当广泛范围内 p - V - T 之间的函数关系，而且可以计算不能直接从实验测得的其他热力学性质。

在状态方程中，理想气体方程是最简单的状态方程：

$$pV = RT \quad (2-4)$$

式中， p 为气体的压力； T 为气体的热力学温度； V 为气体摩尔体积； R 为通用气体常数。在使用状态方程时， R 的单位必须与方程中 p 、 V 、 T 的单位相适应， R 的数值和单位见表 2-1。

表 2-1 通用气体常数 R 的值

R	单 位	R	单 位
8.314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	83.14	$\text{cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
8.314×10^3	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	82.05	$\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1.987	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.08205	$\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

注: $1\text{cal}=4.1840\text{J}$, $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$, $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ 。

理想气体是不考虑分子本身占有体积并假定分子之间不存在作用力,把真实气体理想化来处理的一种气体模型。一切真实气体只有在压力极低时才可以近似地视为理想气体。然而,实际过程并非都是在低压下进行,如何确定真实流体的 p - V - T 关系,是实际生产向化工热力学提出的重要课题。多年来,人们致力于寻找形式简单、计算准确、使用范围广泛的真实流体状态方程,但目前已发表的数百个状态方程中,还没有一个方程能在整个 p - V - T 范围内对物质的热力学性质准确地作出描述。

2.1.2.1 Virial 方程

Virial 方程是利用统计力学的方法推导出来的,因此该方程具有坚实的理论基础。Virial 方程的表达式为

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (2-5)$$

或

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (2-6)$$

式中, Z 为压缩因子; B' 和 B 、 C' 和 C 、 D' 和 D 分别为第二、第三、第四 Virial 系数,它们是物质和温度的函数。

Virial 系数具有确切的物理意义,第二 Virial 系数表示两个分子碰撞或相互作用导致的与理想气体的差异,第三 Virial 系数表示三个分子碰撞或相互作用导致的与理想气体的差异。

当方程式(2-5)和式(2-6)取无穷级数时,两组 Virial 系数的关系为

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (2-7a)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (2-7b)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (2-7c)$$

由于三个或三个以上分子相互碰撞的概率远比两个分子相互碰撞的概率小,且第三或更高阶 Virial 系数的数据有限,一般在工程实践中,最常用的是截取前两项的 Virial 方程。

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (2-8)$$

方程式(2-8)的使用条件如下:当温度低于临界温度时,使用压力不高于 1.5MPa;当温度高于临界温度时,使用压力可以高于 1.5MPa。但当压力在 5.0MPa 以上时需要用更多阶的 Virial 方程。一般使用压力愈高,需要截取的项数就愈多。

【例 2-1】 已知二氧化硫 (SO_2) 在 157.5°C 时的第二、第三 Virial 系数为: $B = -0.159\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, $C = 9.0 \times 10^{-4}\text{m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2}$ 。试计算 157.5°C 、1MPa 时二氧化硫的摩尔体积 V 和压缩因子 Z 。

解：(1) 用理想气体状态方程

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 10^3 \times (157.5 + 273.15)}{1 \times 10^6} = 3.580 \text{ (m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}\text{)}$$

$$Z = 1$$

(2) 用 Virial 方程式(2-8)

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{(-0.159) \times 1 \times 10^6}{8.314 \times 10^3 \times (157.5 + 273.15)} = 0.9556$$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.9556 \times 8.314 \times 10^3 \times (157.5 + 273.15)}{1 \times 10^6} = 3.421 \text{ (m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}\text{)}$$

(3) 用 Virial 方程式(2-6) 并截取前三项

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

用迭代法计算，上式改写为：

$$V_{k+1} = \frac{RT}{p} \left(1 + \frac{B}{V_k} + \frac{C}{V_k^2} \right)$$

式中 k 指迭代的次数，取理想气体摩尔体积为初值，将已知数据代入上式反复迭代至满足精度要求为止。本题迭代 3 次后得

$$V = 3.413 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$Z = 0.9535$$

2.1.2.2 立方型状态方程

所谓立方型方程是指方程可展开为体积（或密度）的三次方程式。van der Waals 方程是第一个适用于真实气体的状态方程，它采用引进常数的方法对理想气体状态方程进行修正。

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-9)$$

式中， a 、 b 是两个因物质而异的常数，其中 a 是分子间存在相互作用力的校正项， b 是分子体积的校正项。

利用临界点的特性，即式(2-1) 和式(2-2) 可以确定

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (2-10a)$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (2-10b)$$

虽然 van der Waals 方程准确度不高，没有很大实用价值，但建立状态方程的理论和办法对以后立方型方程的发展产生了重大影响。目前工程上广泛采用的立方型状态方程基本上都是从 van der Waals 方程衍生出来的。

(1) Ridlich-Kwang 方程

Ridlich-Kwang 方程简称 RK 方程，该方程是 1949 年提出的，其形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2-11)$$

式中， a 、 b 是两个因物质而异的常数，最好直接由实验数据用最小二乘法拟合求得，但在缺乏这些数据时，仍可根据临界参数的数据来确定，即利用临界等温线在临界点为拐点的特征来求得

$$a = \frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (2-12a)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c} \quad (2-12b)$$

RK 方程的计算准确度比 van der Waals 方程有较大的提高, 可以比较准确应用于非极性和弱极性化合物的计算, 但对强极性化合物仍会产生较大的偏差, 在临界点附近的偏差也较大。

(2) Soave-Ridlich-Kwang 方程

为了提高 RK 方程对极性化合物的计算精度, 有不少学者对其进行修正, 比较成功的是 Soave 修正式, 简称 SRK 方程, 其形式为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2-13)$$

式中:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T) = \frac{0.42748R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T) \quad (2-14a)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c} \quad (2-14b)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-14c)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2-14d)$$

式中, ω 是偏心因子。

SRK 方程提高了极性化合物和量子化流体 p - V - T 的计算精度, 更重要的是该方程可用于饱和液体密度的计算, 尤其应用于汽-液平衡计算时所得结果相当精确。

(3) Peng-Robinson 方程

该方程是 1976 年提出来的两常数方程, 简称为 PR 方程, 其形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-15)$$

其中

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T) = \frac{0.45724R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T) \quad (2-16a)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{p_c} \quad (2-16b)$$

$$\alpha(T) = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-16c)$$

$$k = 0.3746 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2-16d)$$

与 SRK 方程类似, PR 方程中的常数 a 仍然是温度的函数, 但其对体积更为精细的修正提高了方程计算临界压缩因子 Z_c 和液体密度的准确性, 因此 PR 方程应用于饱和蒸汽和饱和液相的计算方面可获得更高的精度。

除了上面介绍的几个方程外, 常用的立方型状态方程还有 Patel-Teja (PT) 方程等。归纳起来, 立方型状态方程可表示为如下形式

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\beta b)(V+\gamma b)} \quad (2-17)$$

式中, β 和 γ 为因状态方程而异的常数。如对 RK 和 SRK 方程, $\beta=0$, $\gamma=1$; 对 PR 方程, $\beta=1+\sqrt{2}$, $\gamma=-1/\beta$ 。此外, 对 RK 方程, $a(T)=a/T^{0.5}$ 。

立方型状态方程形式简单, 方程中的参数可通过纯物质临界性质和偏心因子计算。因方程可展开成体积的三次方程, 故解立方型方程可以得到三个体积根。在临界点, 求解方程有

三重实根，即为临界体积 V_c ；当温度低于临界温度，压力为相应温度的饱和蒸汽压时，方程有三个正值实根，中间的实根无物理意义，最小根为液相的摩尔体积，最大根为气相的摩尔体积；其他情况下，方程有一实根和两个虚根，实根即为液相摩尔体积或气相摩尔体积。

立方型方程虽然可以用解析法求解，但工程计算大都使用较为简便的迭代法。求气相的摩尔体积时，将方程式(2-17) 改写为：

$$V_{k+1} = \frac{RT}{p} - \frac{a(T)(V_k - b)}{p(V_k + \beta b)(V_k + \gamma b)} + b \quad (2-18)$$

式中 V 的下标 k 指迭代次数，第一次迭代时， $k=0$ ， V_0 的初值可由理想气体状态方程提供，即 $V_0 = \frac{RT}{p}$ 。

求液相的摩尔体积时，将方程式(2-17) 写成三次展开式：

$$V^3 - \left[\frac{RT}{p} - (\beta + \gamma - 1)b \right] V^2 + \left[\frac{a(T) - (\beta + \gamma)bRT}{p} - (\beta + \gamma - \beta\gamma)b^2 \right] V - \frac{a(T)b}{p} - \beta\gamma \left(\frac{b^2 RT}{p} + b^3 \right) = 0 \quad (2-19a)$$

或

$$V^3 - C_1 V^2 + C_2 V - C_3 = 0 \quad (2-19b)$$

式中， C_1 、 C_2 、 C_3 是与温度、压力以及物质的临界参数有关的系数。

将式(2-19b) 写成迭代式

$$V_{k+1} = \frac{C_3 + C_1 V_k^2 - V_k^3}{C_2} \quad (2-20)$$

取初值 $V_0 = b$ 。

求气相和液相摩尔体积的两种迭代其实质是一样的，只是为便于选取初值，加快收敛而采用两种不同形式。

若将立方型状态方程改写成表 2-2 中的压缩因子迭代式，则可仅仅通过手工迭代计算就可求取方程的根，迭代步骤为：

- ① 设定压缩因子 Z 的初值（可用理想气体的压缩因子为初值，即取 $Z=1$ ）；
- ② 将 Z 代入式(2-23) 计算 h ；
- ③ 将 h 代入表 2-2 中对应的状态方程计算 Z 值；
- ④ 比较前后两次计算的 Z 值，若误差在允许的范围，迭代结束，否则返回步骤②。

注意，上述压缩因子迭代法不能用于液相摩尔体积的计算。

表 2-2 立方型方程的压缩因子迭代式

RK、SRK 方程	$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right)$	(2-21)
PR 方程	$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+2h-h^2} \right)$	(2-22)
式中	$h = \frac{b}{V} = \frac{B}{Z}$	(2-23)
	$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}}$ (RK 方程)	(2-24a)
	$A = \frac{a(T)p}{R^2 T^2}$ (SRK、PR 方程)	(2-24b)
	$B = \frac{bp}{RT}$	(2-25)

【例 2-2】 已知氯甲烷在 60°C 时的饱和蒸汽压为 1.367MPa ，试用 RK 方程计算在此条件下饱和蒸汽和饱和液体的摩尔体积。